



European Patent Office

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25
26
27
28
29
30
31
32
33
34
35
36
37
38
39
40
41
42
43
44
45
46
47
48
49
50
51
52
53
54
55
56
57
58
59
60
61
62
63
64
65
66
67
68
69
70
71
72
73
74
75
76
77
78
79
80
81
82
83
84
85
86
87
88
89
90
91
92
93
94
95
96
97
98
99
100
101
102
103
104
105
106
107
108
109
110
111
112
113
114
115
116
117
118
119
120
121
122
123
124
125
126
127
128
129
130
131
132
133
134
135
136
137
138
139
140
141
142
143
144
145
146
147
148
149
150
151
152
153
154
155
156
157
158
159
160
161
162
163
164
165
166
167
168
169
170
171
172
173
174
175
176
177
178
179
180
181
182
183
184
185
186
187
188
189
190
191
192
193
194
195
196
197
198
199
200
201
202
203
204
205
206
207
208
209
210
211
212
213
214
215
216
217
218
219
220
221
222
223
224
225
226
227
228
229
230
231
232
233
234
235
236
237
238
239
240
241
242
243
244
245
246
247
248
249
250
251
252
253
254
255
256
257
258
259
260
261
262
263
264
265
266
267
268
269
270
271
272
273
274
275
276
277
278
279
280
281
282
283
284
285
286
287
288
289
290
291
292
293
294
295
296
297
298
299
300
301
302
303
304
305
306
307
308
309
310
311
312
313
314
315
316
317
318
319
320
321
322
323
324
325
326
327
328
329
330
331
332
333
334
335
336
337
338
339
340
341
342
343
344
345
346
347
348
349
350
351
352
353
354
355
356
357
358
359
360
361
362
363
364
365
366
367
368
369
370
371
372
373
374
375
376
377
378
379
380
381
382
383
384
385
386
387
388
389
390
391
392
393
394
395
396
397
398
399
400
401
402
403
404
405
406
407
408
409
410
411
412
413
414
415
416
417
418
419
420
421
422
423
424
425
426
427
428
429
430
431
432
433
434
435
436
437
438
439
440
441
442
443
444
445
446
447
448
449
450
451
452
453
454
455
456
457
458
459
460
461
462
463
464
465
466
467
468
469
470
471
472
473
474
475
476
477
478
479
480
481
482
483
484
485
486
487
488
489
490
491
492
493
494
495
496
497
498
499
500
501
502
503
504
505
506
507
508
509
510
511
512
513
514
515
516
517
518
519
520
521
522
523
524
525
526
527
528
529
530
531
532
533
534
535
536
537
538
539
540
541
542
543
544
545
546
547
548
549
550
551
552
553
554
555
556
557
558
559
560
561
562
563
564
565
566
567
568
569
570
571
572
573
574
575
576
577
578
579
580
581
582
583
584
585
586
587
588
589
590
591
592
593
594
595
596
597
598
599
600
601
602
603
604
605
606
607
608
609
610
611
612
613
614
615
616
617
618
619
620
621
622
623
624
625
626
627
628
629
630
631
632
633
634
635
636
637
638
639
640
641
642
643
644
645
646
647
648
649
650
651
652
653
654
655
656
657
658
659
660
661
662
663
664
665
666
667
668
669
670
671
672
673
674
675
676
677
678
679
680
681
682
683
684
685
686
687
688
689
690
691
692
693
694
695
696
697
698
699
700
701
702
703
704
705
706
707
708
709
710
711
712
713
714
715
716
717
718
719
720
721
722
723
724
725
726
727
728
729
730
731
732
733
734
735
736
737
738
739
740
741
742
743
744
745
746
747
748
749
750
751
752
753
754
755
756
757
758
759
760
761
762
763
764
765
766
767
768
769
770
771
772
773
774
775
776
777
778
779
780
781
782
783
784
785
786
787
788
789
790
791
792
793
794
795
796
797
798
799
800
801
802
803
804
805
806
807
808
809
810
811
812
813
814
815
816
817
818
819
820
821
822
823
824
825
826
827
828
829
830
831
832
833
834
835
836
837
838
839
840
84

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(51) Int. Cl.⁶: **C09D 7/02**, **C09D 5/02**,
C08G 18/28, **C08G 18/79**

(21) Anmeldenummer: 96102796.8

(22) Anmeldetag: 24.02.1996

(84) Benannte Vertragsstaaten:
BE DE DK ES FR GB IT NL SE

(30) Priorität: 09.03.1995 DE 19508390

(71) Anmelder: BAYER AG
51368 Leverkusen (DE)

(72) Erfinder:

- **Kirchmeyer, Stephan, Dr.**
51375 Leverkusen (DE)
- **Mazanek, Jan, Dr.**
51061 Köln (DE)
- **Wilmes, Oswald, Dr.**
51061 Köln (DE)
- **König, Klaus, Dr.**
51519 Odenthal (DE)

(54) Dispergierhilfsmittel für wässrige Lacke

(57) Die Verwendung von wasserlöslichen, hydrophile Polyetherketten aufweisenden Polyisocyanat-Additionsprodukten mit einem Gehalt an Isocyanatgruppen von max. 1,0 Gew.-% und einem Gehalt an über monofunktionelle Polyetheralkohole eingebauten Ethylenoxideinheiten von 30 bis 80 Gew.-%, die durch Umsetzung A) einer Polyisocyanatkomponente einer NCO-Funktionalität von mindestens 2,5 und einem NCO-Gehalt von 5 bis 50 Gew.-% mit B) einwertigen, Ethylenoxideinheiten aufweisenden Polyetheralkoholen und gegebenenfalls C) anderen einwertigen Alkoholen und/oder gegebenenfalls D) tertiären Aminen mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen und/oder gegebenenfalls E) anderen, mindestens difunktionellen Aufbaukomponenten unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 100 bis 200 hergestellt worden sind, wobei gegebenenfalls im Überschuß vorliegende NCO-Gruppen durch gleichzeitig oder anschließend erfolgende Sekundärreaktionen bis auf einen Restgehalt von max. 1,0 Gew.-% abreagiert worden sind, als Dispergiermittel bei der Einarbeitung von Feststoffen in wäßrige Lacke oder Beschichtungsmittel.

EP 0 731 148 A2

Beschreibung

Die Erfindung betrifft die Verwendung von wasserlöslichen Polyisocyanat-Additionsprodukten auf Basis von ausgewählten Ausgangsmaterialien als Dispergiermittel bei der Einarbeitung von Feststoffen in wäßrige Lacke oder Beschichtungsmittel.

Um Feststoffe in flüssige Medien einzubringen, sind hohe mechanische Kräfte notwendig. Dies hängt in hohem Maß von der Benetzbarkeit des Feststoffs durch das umgebende Medium sowie von der Affinität zu diesem Medium ab. Um diese Dispergierkräfte zu reduzieren, ist es üblich, Dispergierhilfsmittel anzuwenden, welche die Einarbeitung erleichtern. Hierbei handelt es sich meistens um oberflächenaktive Stoffe, auch Tenside genannt, von anionen- oder kationenaktiver sowie nichtionogener Struktur. Diese Stoffe werden in relativ geringen Zusatzmengen entweder auf den Feststoff direkt aufgebracht oder dem Dispergiermedium zugesetzt. Durch ein solches Tensid wird der Dispergieraufwand wesentlich reduziert.

Bekannt ist weiterhin, daß diese Feststoffe nach dem Dispergieren wieder zum Reagglomerieren neigen, was den zuvor aufgewendeten Dispergieraufwand zunichte macht und zu gravierenden Problemen führt. Dieses Phänomen erklärt man sich durch London/van der Waalsche Kräfte, durch welche sich die Feststoffe gegenseitig anziehen. Um diese Anziehungskräfte zu überlagern, müssen Adsorptionsschichten auf die Feststoffe aufgebracht werden. Dies geschieht durch die Verwendung solcher Tenside.

Während und nach der Dispergierung tritt jedoch eine Wechselwirkung des umgebenden Mediums mit dem Feststoffpartikel ein, und es erfolgt eine Desorption des Tensids unter Austausch gegen das, in höherer Konzentration vorliegende, umgebende Medium. Dieses umgebende Medium ist jedoch in den meisten Fällen nicht in der Lage, solche stabilen Adsorptionsschichten aufzubauen und das ganze System bricht zusammen. Dies macht sich z.B. bemerkbar durch Viskositätsanstieg in flüssigen Systemen und Glanzverluste und Farbtonverschiebungen in Lacken und Beschichtungen.

Es fehlte daher nicht an Versuchen, wirksame Dispergiermittel für Feststoffe, insbesondere Pigmente zur Verfügung zu stellen, die insbesondere die Einarbeitung von derartigen Feststoffen in Lösungsmittel enthaltende Lacke der an sich bekannten Art erleichtern und die Herstellung von sedimentationsstabilen Beschichtungsmitteln gestatten. So werden beispielsweise in EP-A-0 154 678, EP-A-0 205 510 oder EP-A-0 335 197 für diesen Zweck gut geeignete Dispergierhilfsmittel beschrieben.

Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe bestand jedoch darin, geeignete Dispergiermittel für Feststoffe, insbesondere Pigmente bei deren Einarbeitung in wäßrige Lacke und Beschichtungsmittel zur Verfügung zu stellen. Es versteht sich, daß Rückschlüsse von den Erkenntnissen im Zusammenhang mit Lösungsmittel enthaltenden Beschichtungsmitteln auf wäßrige Systeme nicht möglich sind, weil sich Beschichtungsmittel auf Basis von Lösungsmitteln einerseits und Wasserlacke, d.h. wäßrige Beschichtungsmittel andererseits grundsätzlich bezüglich der Dispergierbarkeit von Feststoffen, insbesondere Pigmenten unterscheiden.

Mit den nachstehend näher beschriebenen, erfindungsgemäß zu verwendenden Dispergiermitteln ist es überraschenderweise gelungen, die genannte Aufgabe zu lösen.

Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung von wasserlöslichen, hydrophile Polyetherketten aufweisenden Polyisocyanat-Additionsprodukten mit einem Gehalt an Isocyanatgruppen von max. 1,0 Gew.-% und einem Gehalt an über monofunktionelle Alkohole B) eingebauten, innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten (Molekulargewicht = 44) von 30 bis 80 Gew.-%, die durch Umsetzung

A) einer Polyisocyanat-Komponente einer (mittleren) NCO-Funktionalität von mindestens 2,5 und einem NCO-Gehalt von 5 bis 50 Gew.-%

mit

B) 5 bis 100 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer einwertigen Alkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem einwertigen Polyetheralkohol des Molekulargewichtsbereichs 150 bis 5000 mit einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten von 50 bis 99,5 Gew.-%, der durch Alkoxylierung eines einwertigen Startermoleküls und gegebenenfalls im Anschluß an die Alkoxylierung durchgeführte Modifizierung des Alkoxylierungsprodukts durch Anlagerung von ϵ -Caprolacton in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des einwertigen Alkohols, hergestellt worden ist,

C) 0 bis 20 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer einwertigen Alkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem, von den Alkoholen der Komponente B) verschiedenen, einwertigen Alkohol des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 5000,

D) 0 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer Aminkomponente, bestehend aus mindestens einem tertiären Amin des Molekulargewichtsbereichs 88 bis 250 mit einer gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne der NCO-Additionsreaktion reaktionsfähigen Gruppe

5 und

E) 0 bis 20 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), an im Sinne der NCO-Additionsreaktion mindestens difunktionellen Aufbaukomponenten des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 3000

10 unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 100 bis 200 unter Urethan- und gegebenenfalls Harnstoffbildung hergestellt worden sind, wobei gegebenenfalls im Überschuß vorliegende NCO-Gruppen durch gleichzeitig oder anschließend erfolgende Sekundärreaktionen bis auf einen Restgehalt von maximal 1,0 Gew.-% abreagiert worden sind, als Dispergiermittel bei der Einarbeitung von Feststoffen in wäßrige Lacke oder Beschichtungsmittel.

Die erfindungswesentlichen Polyisocyanat-Additionsprodukte stellen unter Urethan- und gegebenenfalls Harnstoffbildung hergestellte Umsetzungsprodukte von Polyisocyanaten A) mit einwertigen Alkoholen B) und gegebenenfalls weiteren Ausgangskomponenten C), D) und/oder E) dar, die gegebenenfalls gleichzeitig und/oder im Anschluß an die zur Urethan- und gegebenenfalls Harnstoffbildung führende Additionsreaktion durch Sekundärreaktion von gegebenenfalls vorliegenden überschüssigen Isocyanatgruppen befreit worden sind.

Der Gehalt der erfindungswesentlichen Umsetzungsprodukte an über die Komponente B) eingebauten Ethylenoxideinheiten (Molekulargewicht = 47) liegt bei 30 bis 80, vorzugsweise 40 bis 75 Gew.-%. Der Gehalt an freien Isocyanatgruppen liegt unter 1 Gew.-%, im allgemeinen sind freie Isocyanatgruppen nicht mehr nachweisbar.

Die zur Herstellung der erfindungswesentlichen Additionsprodukte eingesetzte Polyisocyanatkomponente A) weist eine (mittlere) NCO-Funktionalität von mindestens 2,5, vorzugsweise mindestens 3,0 und einen NCO-Gehalt von 5 bis 50, vorzugsweise 7 bis 30 Gew.-% auf. Die Polyisocyanatkomponente A) besteht aus mindestens einem organischen Polyisocyanat. Geeignete Polyisocyanate sind höherfunktionelle, unmodifizierte Polyisocyanate oder den gemachten Angaben bezüglich NCO-Gehalt und -Funktionalität entsprechende Modifizierungsprodukte der an sich bekannten Polyisocyanate, insbesondere Diisocyanate.

Unmodifizierte Polyisocyanate, die als Komponente A) oder als Teil der Komponente A) geeignet sind, sind beispielsweise die höherfunktionellen Polyisocyanate der Diphenylmethan-Reihe, wie sie neben den entsprechenden Diisocyanaten bei der Phosgenierung von Anilin/Formaldehyd-Kondensaten anfallen oder aber an sich bekannte höherfunktionelle Polyisocyanate wie beispielsweise 4,4'-Triisocyanato-triphenylmethan.

Im allgemeinen bestehen die Polyisocyanate der Komponente A) jedoch aus den bereits angesprochenen Modifizierungsprodukten einfacher Polyisocyanate. Unter "Modifizierung" ist in diesem Zusammenhang insbesondere die Herstellung von Biuret-, Urethan-, Allophanat- und/oder Isocyanuratgruppen aufweisenden Derivaten von einfachen Polyisocyanaten, insbesondere Diisocyanaten zu verstehen. Zur Herstellung derartiger Derivate einzusetzende Diisocyanate sind beispielsweise Hexamethyldiisocyanat, Cyclohexan-1,3- und -1,4-Diisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, 1-Isocyanato-3,3,5-trimethyl-5-isocyanatomethyl-cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydro-2,4,6-trisubstituiertes Cyclohexan-1,3,5-trisubstituiertes Cyclohexan, 2,4- und 2,6-Hexahydro-2,4,6-trisubstituiertes Cyclohexan-1,3,5-trisubstituiertes Cyclohexan, 2,4- und 2,6-Toluylendiisocyanat sowie beliebige Gemische dieser Isomeren, Diphenylmethan-2,4'- und/oder -4,4'-diisocyanat und Naphthyl-1,5-diisocyanat.

Besonders bevorzugt werden zur Herstellung der modifizierten Diisocyanate die technisch wichtigen Polyisocyanate verwendet, wie beispielsweise 2,4-Diisocyanatotoluol, dessen technische Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol, 4,4'-Diisocyanatodiphenylmethan, dessen technische Gemische mit 2,4'- und 2,2'-Diisocyanatodiphenylmethan, Hexamethyldiisocyanat oder Gemische dieser Diisocyanate. Ganz besonders bevorzugt handelt es sich bei den Polyisocyanaten der Komponente A) um die Isocyanuratgruppen aufweisende Modifizierungsprodukte von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischen Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol. Diese besonders bevorzugten, Isocyanuratgruppen aufweisenden Polyisocyanate weisen im allgemeinen einen NCO-Gehalt von 7 bis 30 Gew.-% bei einer NCO-Funktionalität von 3 bis 6 auf. Oftmals wird die Polyisocyanatkomponente A) in Form einer Lösung in einem inerten Lösungsmittel wie beispielsweise Butylacetat eingesetzt.

Die einwertige Alkoholkomponente B) besteht aus mindestens einem einwertigen Alkohol mit einem (aus dem Hydroxylgruppengehalt berechenbaren) Molekulargewicht von 150 bis 5000, vorzugsweise 500 bis 3000, der 50 bis 99,5, vorzugsweise 70 bis 99,5 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des einwertigen Alkohols, an innerhalb einer Polyetherkette eingebauten Ethylenoxideinheiten aufweist. Als Komponente B) oder als Teil der Komponente B) geeignet sind demzufolge an sich bekannte Alkoxylierungsprodukte von einwertigen Startermolekülen, die pro Molekül im statistischen Mittel mindestens 3, vorzugsweise 7 bis 100 Alkylenoxideinheiten aufweisen, die ihrerseits zu mindestens 50 Gew.-%, vorzugsweise 70 bis zu 100 Gew.-% aus Ethylenoxideinheiten bestehen. Die einwertigen Alkohole, die als Komponente B) oder als Teil der Komponente B) in Betracht kommen, müssen nicht unbedingt ausschließlich aus derartigen Alkoxylierungsprodukten von einwertigen Startermolekülen bestehen, sondern können auch Modifizierungs-

produkte derartiger Ethergruppen aufweisender Monoole darstellen. Geeignete Modifizierungsprodukte sind insbesondere die Anlagerungsprodukte von ϵ -Caprolacton im Sinne einer ringöffnenden Esterbildung an die vorab hergestellten Alkoxylierungsprodukte. Diese modifizierten einwertigen Alkohole weisen bis zu 40 Gew.-% an endständigen Isocyanatgruppen von ϵ -Caprolacton-Einheiten (berechnet als $C_6H_{10}O_2$, Molekulargewicht = 114) auf.

Zur Herstellung der einwertigen Polyetheralkohole geeignete Startermoleküle sind insbesondere einwertige Alkohole, Phenole oder Carbonsäuren. Die Startermoleküle weisen im allgemeinen 1 bis 30, vorzugsweise 1 bis 10 und besonders bevorzugt 1 bis 4 Kohlenstoffatome auf. Beispielhaft genannt seien Alkohole wie Methanol, Ethanol, n-Propanol, n-Butanol, 1-Pentanol, 1-Hexanol, 1-Octanol, Oleylalkohol oder Benzylalkohol oder Phenole wie beispielsweise Phenol, Kresole, Methylphenole, Nonylphenole oder Dodecylphenole oder alkoxylierbare Säuren wie beispielsweise Essigsäure, Buttersäure, Caprin, Laurin, Palmitin oder Stearinsäure oder auch Cyclohexancarbonsäure. Die bevorzugten Startermoleküle sind einwertige Alkohole mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen der oben beispielhaft genannten Art.

Zur an sich bekannten Alkoxylierungsreaktion werden Ethylenoxid oder Kombinationen aus Ethylenoxid mit bis zu 50, vorzugsweise bis zu 30 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Alkylenoxide, an anderen Alkylenoxiden wie insbesondere Propylenoxid verwendet. Falls außer Ethylenoxid auch andere Alkylenoxide mitverwendet werden, kann dies unter Verwendung entsprechender Alkylenoxidgemische oder auch unter sukzessiver Addition der Alkylenoxide unter Blockbildung erfolgen.

Die Komponente B) kommt in einer Menge von 5 bis 100, vorzugsweise 50 bis 90 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente A) zum Einsatz.

Die gegebenenfalls mitzuverwendende Komponente C) besteht aus mindestens einem anderem, den unter B) gemachten Ausführungen nicht entsprechendem einwertigen Alkohol. In Betracht kommen insbesondere einwertige Esteralkohole des Molekulargewichtsbereichs 94 bis 350 wie beispielsweise Hydroxybuttersäuremethylester, Ethylenglykolmonoacetat, 2,2-Dimethylhydroxypropionsäuremethylester, Milchsäurepropylester oder ω -Hydroxycaprinsäure-ethylester oder einwertige Alkohole des Molekulargewichtsbereichs 130 bis 2000, die durch an sich bekannte Anlagerung von ϵ -Caprolacton an einwertige Alkohole der bereits oben beispielhaft genannten Art erhalten worden sind.

Beliebige Gemische der "Esteralkohole" bzw. der einwertigen Esteralkohole auf Caprolacton-Basis können selbstverständlich auch eingesetzt werden. Die Komponente C) wird, falls überhaupt, in einer Menge von bis zu 20, vorzugsweise bis zu 10 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente A) verwendet. Besonders bevorzugt wird auf die Mitverwendung der Komponente C) verzichtet.

Bei der Komponente D) handelt es sich um organische Verbindungen, die neben mindestens einer tert.-Aminogruppe eine gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne der Isocyanat-Additionsreaktion reaktionsfähige Gruppe, insbesondere Hydroxyl- oder Aminogruppe aufweisen. Diese Verbindungen haben im allgemeinen ein Molekulargewicht von 88 bis 250, insbesondere von 88 bis 150.

Als Komponente D) bzw. als Teil der Komponente D) kommen beispielsweise Aminoalkohole wie N,N-Diethylethanolamin, N,N-Dimethylethanolamin, N,N-Dimethylisopropanolamin, N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin, N,N-Diethylethylendiamin, 2-Dibutylamino-ethanol, 3-(Dimethylamino)-1-propanol, 1-Methylpiperazin, 1-Methyl-4-piperidinol, 2-Morpholinoethanol, 2-Piperidinoethanol, 2-Piperazinoethanol, 2-Piperazinoethylamin, 3-Morpholinopropylamin, N,N-Dibutyl-trimethylendiamin, 3-(Diethylamino)-1-propanol, N-Methyl-3-pyrrolidinol, 2-(Hydroxymethyl)-N-Methylpiperidin oder mindestens eine tert.-Aminogruppe und eine primäre oder sekundäre Aminogruppe aufweisende Polyamine in Betracht. Beispiele derartiger Verbindungen sind N,N-Dimethyl-ethylendiamin, N,N-Diethyl-1,4-butan-diamin oder N-Methyl-piperazin.

Zu den bevorzugten Verbindungen, die als Komponente D) bzw. als Teil der Komponente D) zum Einsatz gelangen, gehören 4-(2-Hydroxyethyl)-pyridin, 2-Hydroxyethylmorpholin, N,N-Dimethyl-1,3-propandiamin, N,N-Diethyl-1,4-butan-diamin und N,N-Dimethylaminoethanol und N,N-Dimethylaminopropylamin.

Die Komponente D) kommt in einer Menge von 0 bis 50, vorzugsweise 10 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppe der Komponente A) zum Einsatz. Vorzugsweise wird die Komponente D) in einer solchen Menge mitverwendet, daß in den erfindungswesentlichen Additionsprodukten 0 bis 200, vorzugsweise 2 bis 200 und insbesondere 5 bis 100 Milliäquivalente an tert.-Aminogruppen pro 100 g Feststoff vorliegen.

Bei der gegebenenfalls mitzuverwendenden Komponente E) handelt es sich um organische Verbindungen des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 3000, vorzugsweise 118 bis 2000 mit zwei gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen, insbesondere mit zwei alkoholischen Hydroxylgruppen. Beispielhaft genannt seien insbesondere Polyester- oder Polyetherdiole der an sich bekannten Art des genannten Molekulargewichtsbereichs.

Die Komponente E) wird bei der Herstellung der erfindungswesentlichen Additionsverbindungen, falls überhaupt, in einer Menge von bis zu 20, vorzugsweise bis zu 10 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen der Komponente A) eingesetzt. Besonders bevorzugt wird ohne Mitverwendung der Komponente E) gearbeitet.

Bei der Herstellung der erfindungswesentlichen Additionsprodukte aus den beispielhaft genannten Ausgangsmaterialien A) bis E) kann nach unterschiedlichen Methoden gearbeitet werden. Im allgemeinen erfolgt die Umsetzung in der Schmelze bei Temperaturen von 20 bis 250, vorzugsweise 60 bis 140°C. Hierbei kann man beispielsweise so vorgehen, daß man die Isocyanatkomponente A) mit einem Gemisch der Komponente B) und gegebenenfalls C), D)

und/oder E) umgesetzt oder aber zunächst aus der Komponente A) und einem Teil der Reaktionspartner B) bis E) ein NCO-Prepolymer herstellt, welches anschließend in einer 2. Stufe mit dem Rest der Reaktionspartner mit gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen zur Reaktion gebracht wird.

Falls bei der Umsetzung ein NCO-Überschuß, bezogen auf die gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen der Reaktanden B) bis E) zum Einsatz gelangt, wird dieser Überschuß im allgemeinen durch Sekundärreaktionen bis auf einen Restgehalt von maximal 1,0 Gew.-%, vorzugsweise von 0 Gew.-% reduziert. Bei diesen Sekundärreaktionen kann es sich beispielsweise um die Bildung von Allophanatgruppen, Biuretgruppen oder von Isocyanuratgruppen durch entsprechende Additions- bzw. Polymerisationsreaktionen der überschüssigen NCO-Gruppen handeln. Derartige Reaktionen werden oftmals von den vorliegenden tert.-Stickstoffatomen katalysiert und durch 0,1 bis 24-stündiges Erhitzen auf 60 bis 250°C bewirkt.

Obwohl die Reaktion, von den geringen Lösungsmitteln, die gegebenenfalls zum Auflösen der Komponente A) eingesetzt werden, abgesehen, vorzugsweise in der Schmelze durchgeführt wird, ist es auch möglich, beispielsweise zur Erniedrigung der Viskosität inerte Lösungsmittel mitzuverwenden. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Dimethylformamid, N-Methylpyrrolidon, Dimethylacetamid, Aceton, 2-Butanon, Essigsäureethylester, Essigsäurebutylester, Methoxypropylacetat, Toluol oder Gemische derartiger Lösungsmittel. Im allgemeinen werden die Lösungsmittel im Verlauf oder im Anschluß an die Umsetzung, beispielsweise durch Destillation, entfernt.

Gegebenenfalls können auch an sich bekannte, die Isocyanat-Additionsreaktion beschleunigende, Katalysatoren mitverwendet werden: Beispielfhaft genannt seien Triethylamin, N,N-Dimethylbenzylamin oder Zinnverbindungen wie beispielsweise Zinn(II)octoat oder Dibutylzinnlaurat.

Die erfindungswesentlichen Polyisocyanat-Additionsprodukte stellen Dispergiermittel für Feststoffe, insbesondere Pigmente oder Füllstoffe bei der Herstellung von entsprechenden wäßrigen Lacken oder Beschichtungsmitteln dar. Bei dieser erfindungsgemäßen Verwendung kommen die erfindungswesentlichen Polyadditionsverbindungen in einer Menge zum Einsatz, die 0,1 bis 100 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 40 Gew.-%, insbesondere 1 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht der Feststoffe beträgt. Die erfindungswesentlichen Verbindungen können bei der erfindungsgemäßen Verwendung entweder vorab mit den zu dispergierenden Feststoffen vermischt werden oder direkt in dem Dispergiermittel (Wasser) vor oder gleichzeitig mit der Zugabe der Feststoffe gelöst werden. Im allgemeinen ist es jedoch bevorzugt, die erfindungswesentlichen Polyadditionsverbindungen vor dem Dispergierprozeß auf die Feststoffe durch intensives Vermischen, aufzubringen.

Die erfindungswesentlichen Dispergiermittel eignen sich zur Erleichterung der Dispergierung von beliebigen Feststoffen, insbesondere von Pigmenten und Füllstoffen.

Als Pigmente können in diesem Zusammenhang beispielsweise anorganische oder organische Pigmente, sowie Ruße genannt werden. In Betracht zu ziehende anorganische Pigmente sind beispielsweise Titandioxide, Eisenoxide oder Spinelle, organische Pigmente sind beispielsweise Azopigmente, z.B. Pigmente der Monoazoreihe, Acetessigsäure-Derivate, Derivate der 2,3-Oxinaphtholsäure, 2,3-Oxinaphtholsäurearylamid-Derivate, Pigmente der Diazoreihe, Abkömmlinge des 3,3-Dichlorbenzidins, Diarylgelbtypen, kondensierte Disazopigmente, Metallkomplex-Pigmente, anthrachinoide Pigmente, Phthalocyaninpigmente, polycyclische Pigmente, insbesondere solche der Anthrachinon-, Thioindigo-, Chinacridon-, Dioxazin-, Pyrrolo-Pyrrol-, Naphthalintetracarbonsäure-, Pterylene-, Isoamidolin(on)-, Flavanthron-, Pyranthron- oder Isoviolanthron-Reihe.

Bevorzugte Pigmente sind β - und γ -Kristallmodifikationen des unsubstituierten linearen Chinacridons sowie Mischkristalle aus 2,9-Dimethylchinacridon und unsubstituierten Chinacridonen.

Besonders bevorzugt eignen sich die erfindungsgemäßen Dispergiermittel zum Dispergieren von Ruß in wäßrigen Lacksystemen.

Füllstoffe, die erfindungsgemäß in wäßrigen Lacken dispergiert werden können, sind beispielsweise solche auf Basis von Kaolin, Talkum, anderen Silikaten, Kreide, Glasfasern, Glasperlen oder Metallpulvern.

Als Lacksysteme, in denen erfindungsgemäß die beispielhaft genannten Festkörper dispergiert werden können, kommen beliebige wäßrige 1K- oder 2K-Lacke in Betracht. Beispielfhaft genannt seien wäßrige 1K-Lacke wie beispielsweise solche auf Basis von Alkyd-, Acrylat-, Epoxid-, Polyvinylacetat-, Polyester- oder Polyurethanharzen oder wäßrige 2K-Lacke, beispielsweise solchen auf Basis von (i) Hydroxylgruppen aufweisenden Polyacrylat- oder Polyesterharzen und (ii) Melaminharzen oder gegebenenfalls blockierten Polyisocyanatharzen als Vernetzer. Auch wäßrige Beschichtungsmittel auf Basis von Polyepoxidharzen können in Betracht.

Die erfindungsgemäßen Polyisocyanat-Polyadditionsprodukte können im übrigen auch als Netz- oder Dispergiermittel bei der Einarbeitung von Feststoffen, insbesondere von Pigmenten in Kunststoffformulierungen verwendet werden.

Die nachfolgenden Beispiele dienen der weiteren Illustrierung der vorliegenden Erfindung.

Beispiele

In den nachstehenden Herstellungsbeispielen 1 bis 5 werden folgende Ausgangsmaterialien eingesetzt:

Komponente A): 51gew.-%ige Lösung in n-Butylacetat eines Isocyanatgruppen aufweisenden Trimerisats von 2,4-Diisocyanatotoluol mit einem NCO-Gehalt der Lösung von 8,0 Gew.-% (®Desmodur IL der Bayer AG)

Komponente B): einwertiger Polyetheralkohol des Molekulargewichts 2250 mit einem Ethylenoxidgehalt von 87,5 Gew.-%, hergestellt durch Alkoxylierung von n-Butanol unter Verwendung eines Gemischs aus Ethylenoxid mit einer geringen Menge an Propylenoxid.

Komponente D): N,N-Dimethylethanolamin

Beispiele 1 bis 5 (Herstellung von erfindungsgemäß zu verwendenden Polyisocyanat-Polyadditionsprodukten)

In einem Dreihalskolben mit Innenthermometer, mechanischer Rührung und Destillierbrücke legt man die in der Tabelle 1 angegebene Menge der Komponente B) vor und entwässert 2 Stunden bei 120°C und einem Druck von 10 mbar. Man gibt bei 70°C die in der Tabelle 1 angegebenen Menge der Polyisocyanatkomponente A) zu, steigert die Temperatur auf 100°C und rührt 2 Stunden bei dieser Temperatur nach. Während dieser Zeit werden bei einem Druck von 10 mbar über die Destillierbrücke sämtliche flüchtigen Stoffe entfernt. Anschließend gibt man die in der Tabelle 1 angegebene Menge der Aminkomponente D) zu und rührt eine weitere Stunde nach. Man erhält eine lösemittelfreie wasserlösliche Polyadditionsverbindung, die zur Dispergierung von Pigmenten oder zur Dispergierung und Oberflächenbehandlung von beliebigen Füllstoffen verwendet werden kann. Aufgrund der Sekundärreaktionen, die durch die Wärmebehandlung in Gegenwart von tert.-Stickstoffatomen begünstigt werden, liegt der NCO-Gehalt am Ende in allen Fällen unter 1,0 Gew.-%.

Tabelle 1

Beispiel	Komponente A) ¹⁾	Komponente B) ²⁾	Komponente D) ²⁾	Kennzahl ³⁾	Gehalt an Ethylenoxideinheiten ⁴⁾	Gehalt an tert.-Aminogruppen ⁵⁾
1	0,143	0,093	0,05	100	72	19,65
2	0,157	0,093	0,05	105	71	19,49
3	0,1573	0,093	0,05	110	71	19,34
4	0,1716	0,093	0,05	120	70	19,04
5	0,2145	0,093	0,05	150	67	18,19

¹⁾ Mengenangabe in "Mol NCO"

²⁾ Mengenangabe in "Mol"

³⁾ Kennzahl = (Anzahl der NCO-Gruppen) : (Anzahl der gegenüber Isocyanatgruppen reaktionsfähigen Gruppen) x 100

⁴⁾ Mengenangabe in "Gew.-%"

⁵⁾ Mengenangabe in "Milliäquivalenten pro 100 g"

Beispiele 6 bis 10 Verwendung

Herstellung der Netzmittellösungen:

Die wasserlöslichen Polyadditionsverbindungen aus Tabelle 1 werden unter Erwärmung auf 65 bis 70°C in der in der Tabelle 2 angegebenen Menge Wasser gelöst. Man erhält klare Lösungen mit einem Feststoffgehalt von 40 Gew.-%, die als Netzmittel zur Herstellung wäßriger Lackformulierungen verwendet werden können.

Herstellung der Pigmentpasten:

In eine 300 ml Rundglasflasche werden 15,0 g Schwarzpigment (Farbruß FW 200, Handelsprodukt Fa. Degussa, 0,2 g Entschäumer (Nopco 8034E, Handelsprodukt Fa. Münzig Chemie), 0,7 g Propylenglykol, 28,6 g Netzmittel (s. Tabelle 2) und 150 g Glasperlen (Durchmesser = 3 mm) gegeben und durch Schütteln in einem handelsüblichen Dispergator 90 Min. dispergiert. Anschließend werden die Glasperlen abfiltriert.

Lackherstellung, Auftragung und Beurteilung:

In einer 100 ml Rundglasflasche werden unter 20 g Glasperlen (Durchmesser = 3 mm), 5,0 g Pigmentpaste, 0,3 g Antioxidanz (Ascinin R konz., Handelsprodukt Fa. Bayer AG), 45,0 g wäßriges Alkydharz (Resydrol AY 586W, Handelsprodukt Fa. Hoechst AG) und 0,3 g Sikativ (Octa Soligen Co 7 aqua, Handelsprodukt Fa. Borchers GmbH) im Dispergator 30 Min. homogenisiert. Nach einer Reifezeit von ca. 12 Stunden werden 100 µm Naßfilm auf eine entfettete Glasplatte aufgezogen. Nach 1 Tag Lagerung bei Raumtemperatur wird gemäß DIN 67530, ISO 2813, ASTM D 523 der Haze Gloss (Glanzschleier) und der Glanz nach Gardner (Winkel 20°) gemessen.

Tabelle 2

Beispiel	Polyadditions- verbindung aus Beispiel	Wasser in ml	Feststoff	Glanz 20°	Haze Gloss
6	1	380	40 %	80,9	11,4
7	2	380	40 %	80,5	12,9
8	3	380	40 %	80,9	10,0
9	4	395	40 %	81,7	9,9
10	5	410	40 %	81,6	11,5
Vergleich	Lösemittel enthaltendes Netz- und Dis- pergiermittel gemäß EP-A- 0 154 678	-	40 %	80,9	30,7

Patentansprüche

1. Verwendung von wasserlöslichen, hydrophile Polyetherketten aufweisenden Polyisocyanat-Additionsprodukten mit einem Gehalt an Isocyanatgruppen von max. 1,0 Gew.-% und einem Gehalt an über monofunktionelle Alkohole B) eingebauten, innerhalb von Polyetherketten angeordneten Ethylenoxideinheiten (Molekulargewicht = 44) von 30 bis 80 Gew.-%, die durch Umsetzung

A) einer Polyisocyanat-Komponente einer (mittleren) NCO-Funktionalität von mindestens 2,5 und einem NCO-Gehalt von 5 bis 50 Gew.-%

mit

B) 5 bis 100 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer einwertigen Alkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem einwertigen Polyetheralkohol des Molekulargewichtsbereichs 150 bis 5000 mit einem Gehalt an Ethylenoxideinheiten von 50 bis 99,5 Gew.-%, der durch Alkoxylierung eines einwertigen Startermoleküls und gegebenenfalls im Anschluß an die Alkoxylierung durchgeführte Modifizierung des Alkoxylierungsprodukts durch Anlagerung von ϵ -Caprolacton in einer Menge von bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf das Gewicht des einwertigen Alkohols, hergestellt worden ist,

C) 0 bis 20 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer einwertigen Alkoholkomponente, bestehend aus mindestens einem, von den Alkoholen der Komponente B) verschiedenen, einwertigen Alkohol des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 5000,

D) 0 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), einer Aminkomponente, bestehend aus mindestens einem tertiären Amin des Molekulargewichtsbereichs 88 bis 250 mit einer gegenüber Isocyanatgruppen im Sinne der NCO-Additionsreaktion reaktionsfähigen Gruppe

und

E) 0 bis 20 Äquivalent-%, bezogen auf die Isocyanatgruppen von A), an im Sinne der NCO-Additionsreaktion mindestens difunktionellen Aufbaukomponenten des Molekulargewichtsbereichs 32 bis 3000

unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 100 bis 200 unter Urethan- und gegebenenfalls Harnstoffbildung hergestellt worden sind, wobei gegebenenfalls im Überschuß vorliegende NCO-Gruppen durch gleichzeitig oder anschließend erfolgende Sekundärreaktionen bis auf einen Restgehalt von maximal 1,0 Gew.-% abreagiert worden sind,

als Dispergiermittel bei der Einarbeitung von Feststoffen in wäßrige Lacke oder Beschichtungsmittel.

2. Verwendung gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Polyisocyanat-Additionsprodukt unter Einhaltung einer NCO-Kennzahl von 100 bis 130 aus

A) einer Polyisocyanatkomponente einer mittleren NCO-Funktionalität von 3,0 bis 6 und einem NCO-Gehalt von 7 bis 30 Gew.-%, bestehend aus Isocyanuratgruppen aufweisenden Modifizierungsprodukten von 2,4-Diisocyanatotoluol oder dessen technischer Gemische mit bis zu 35 Gew.-%, bezogen auf Gemisch, an 2,6-Diisocyanatotoluol,

mit

B) 50 bis 90 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A) einer Alkoholkomponente der unter B) in Anspruch 1 genannten Art

und

D) 10 bis 50 Äquivalent-%, bezogen auf die Komponente A) einer Aminkomponente der unter D) in Anspruch 1 genannten Art

unter Urethanbildung und gegebenenfalls gleichzeitig oder im Anschluß an die Urethanbildung durchgeführte Sekundärreaktionen zur Verminderung von gegebenenfalls vorliegenden überschüssigen NCO-Gruppen bis auf einen Restgehalt von maximal 1,0 Gew.-% hergestellt worden ist, wobei im übrigen die Art und Mengenverhältnisse der Ausgangskomponenten so gewählt werden, daß das Umsetzungsprodukt 40 bis 75 Gew.-% an über die Komponente B) eingebauten Ethylenoxideinheiten aufweist.

3. Verwendung gemäß Anspruch 1 und 2 zur Dispergierung von Pigmenten.

4. Verwendung gemäß Anspruch 1 bis 3 zur Dispergierung von Ruß.